1. Title of the Invention

Semiconductor Device

2. Scope of Claim

1. A semiconductor device comprising a substrate or a substrate having thereon an electrically conductive layer as an electrode, provided thereon a first non-single-crystalline semiconductor layer containing a P-type silicon, germanium, silicon nitride, or silicon carbide as the principal component doped with gallium or indium, and a second non-single-crystalline semiconductor layer containing the impurity at a lower concentration than the first semiconductor layer,

provided that the first and the second semiconductor layers are provided by forming a PI, a PN-, or a PP-junction.

2. A semiconductor device as claimed in Claim 1, wherein the semiconductor device for use in photoelectric conversion comprises from the light-irradiated side, at least one of the junctions of PIN, PN-N, PIN-N or NIP, NP-P, and NIP-P.

3. Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a semiconductor device using a non-single-crystalline semiconductor, and particularly, to a photoelectric conversion device which generates photoelectromotive force through the formation of electron and hole pairs by the irradiation of light, said device comprising a substrate or a substrate having thereon an electrically conductive layer as an electrode, provided thereon a first non-single-crystalline semiconductor layer containing a P-type silicon, germanium, silicon nitride, or silicon carbide as the principal component doped with gallium or indium. An object of the present invention is to prevent a P-type impurity to be auto-doped to a second non-single-crystalline semiconductor layer that is formed on the first semiconductor layer.

In the process of plasma-enhanced chemical vapor deposition, diborane alone was used conventionally as an impurity for a P-type semiconductor. However, it has been found that boron is inevitably doped into the second non-single-crystalline semiconductor layer to be formed on the first semiconductor, thereby forming an artificially uncontrollable P- type semiconductor layer containing the impurity at a concentration of 1×10^{17} cm^{-3} or higher in the second semiconductor layer.

To overcome the problem above, the present invention is characterized in that it comprises using gallium or indium as the acceptor impurity to be added into the P-type semiconductor layer.

In a prior art process for fabricating a photoelectric conversion device by means of plasma-enhanced and thereby constructing a PIN junction or a modified structure thereof comprising non-single-crystalline semiconductor, particularly an amorphous or semi-amorphous semiconductor, the P-type semiconductor layer was formed by using diborane mixed in silane at a concentration of from 0.2 to 1%.

Furthermore, in forming an impurity-free so-called I-type semiconductor layer on the upper side of the P-type semiconductor layer mentioned above, boron was found to intrude (auto-doped) into the I-type semiconductor layer at a concentration of 1 x 10^{17} cm^{-3} or more by the dissipation of boron from the previously formed P-type semiconductor layer or the inner wall of the reaction chamber, thereby making it impossible to obtain the so-called I-type or N- type semiconductor layer. Moreover, the controllability of the auto-doped P- type layer was found to be extremely low; the concentration of doping, the ratio of the doped impurity which is present in the acceptor, i.e., the so-called ionization ratio, were both found to be 1% or lower, and the rest of the impurities were found to simply form recombination centers.

The present invention overcomes the aforementioned problems by using gallium or indium as the impurity for acceptors in the P-type semiconductor layer to prevent auto-doping from occurring, and particularly utilizing a semiconductor containing silicon carbide (Si_xC_{1-x} (0 < x < 1)), silicon and germanium

(Ge_xSi_{1-x} ($0 < x \leq 1$)), or silicon nitride (Si_3N_{4-n} ($0 < n < 1$)) as the principal component added therein hydrogen or a halogen element as a neutralizer of recombination centers.

Thus, as the reactive gases for use in the process, exemplified are gaseous silicides, such as silane, dichlorosilane, silicon fluoride, etc.; gaseous germanides such as germane; or gaseous carbides such as methane and acetylene; but particularly, representatively used are hydrides comprising silane, germane, and methane. In the present invention, a gaseous carbide of gallium or indium is used therein, and particularly, the alkyl compounds below are used as the reactive gas.

Compound	Chemical formula	m.pt.	b.pt.
Trimethylgallium	$(CH_3)_3Ga$	-15.8°C	55.8°C
Triethylgallium	$(C_2H_5)_3Ga$	-82.3°C	143°C
Trimethylindium	$(CH_3)_3In$	-89.5°C	136°C
Triethylindium	$(C_2H_5)_3In$	-32°C	184°C

In particular, triethylgallium or an indium compound is cooled with ice, and the outlet side is pressure-reduced to a range of from 0.05 to 1 torr. By utilizing the vapor pressure of those compounds at a low temperature, they are added to the silane based reactive gas at a concentration in a range of from 0.01 to 2%.

In case of triethylgallium, a hydrogen-diluted gas cylinder is used to utilize the partial pressure under a high

pressure, i.e., about 500 ppm under a pressure of 20 kg/cm² and 50 ppm under a pressure of 100 kg/cm². In this manner, the addition of the impurity elements is controlled so that they may be added into the reactive gas for semiconductors such as silane at a concentration of 2% or lower, particularly, in a range of from 0.1 ppm to 2%.

Furthermore, silicon, germanium, etc., is deposited by means of plasma enhanced chemical vapor deposition according to a process described in, for example, patent applications filed by the present inventor: "Semiconductor Device" (Japanese Patent Application Sho 53-152883, filed on December 10, 1978), and the division thereof "Method for Fabricating Semiconductor Device" (Japanese Patent Application Sho 56-55607, filed on April 15, 1981).

In the photoelectric conversion device according to the present invention, the P-type semiconductor layer, particularly that on the light-incident side, is provided with a wider energy band as compared with the active semiconductor layer, and the absorption loss of the incident light in the semiconductor layer is minimized.

A constitution providing a continuous junction having a hetero-junction for the energy band structure and a window structure with respect to the P-type semiconductor layer is disclosed in "Semiconductor Device" (U.S. Patent No. 4,239,554, issued on December 6, 1980 and U.S. Patent No. 4,254,429 issued on March 3,

1981) filed by ⬤ present inventor. These ⬤entions are obtained by further improving the previous applications filed by the present inventor.

The present invention comprises adding hydrogen or a halogen element such as fluorine or chlorine at a concentration of from 0.1 to 20% by molar into the semiconductor layer above to provide neutralizers for recombination centers. In this manner, an effect of neutralizing the dangling bonds is imparted to the semiconductor layer, and at the same time, a layered structure comprising layers of a semi-amorphous semiconductor (referred to hereinafter as "SAS") having a short-range crystallinity with a range of from 5 to 2,000 Å, representatively, from 5 to 100 Å, and layers of an amorphous semiconductor (referred to hereinafter as "AS") having no such crystallinity even in a short-range order. In this manner, PI, PN-, and PP-junctions having a gallium- or indium-added P layer can be obtained free from auto-doping. More specifically, it is found possible to lower the concentration of impurities in the I, N-, and P- type semiconductor layers to a level of 1×10^{16} cm^{-3} or lower, and particularly, to a level in a range of from 3×10^{15} to 1×10^{14} cm^{-3}. In particular, by separately forming the P layer and the semiconductor layer to be formed thereon in independent reaction chambers and thereby preventing the impurities from being dissipated from the walls of the reaction chamber, the background level of the doped impurities in the I-conductive semiconductor layer is found to be reduced to 1/100 of that of a

conventional case using diborane or even lower; more specifically, to a concentration in a range of from 5×10^{14} to 5×10^{15} cm^{-3}, in contrast to the conventional level in a range of from 5×10^{16} to 3×10^{17} cm^{-3}.

Particularly, in case that trimethylgallium is doped in P-type layer, and an I-type layer is intended to be formed cver it (in the subsequent process),the generated hydride does not absorb boron had been used insted. In forming an I-type layer by plasma enhanced CVD, the contamination was able to limited only to the boundary layer of 30 to 500 Å thick, and the impurity concentration of the I-type layer was able to reduced to 3×10^{15} to 1×10^{16} cm^{-3} or less in the area 0.1μ or farther the interface with the P-type layer.

The present invention is described with reference to the drawings.

Fig. 1 shows a schematic view of a plasma enhanced CVD apparatus necessary for realizing the present invention.

Referring to Fig. 1, a substrate (1) is provided inside first to fourth reaction furnaces (25) to (28) in which an insulating holder, for example, a quartz holder (boat) is placed, in such a manner that it may be in parallel with the flow of a reactive gas flown downward from the upper side to the lower side, and that it may also be in parallel with the discharge from electrodes (2) and (3) which provide a high frequency energy (4).

As a reactive gas, gaseous silicide (Si_xH_{2x+2}, x ⊋ 1) is

supplied from (5), (9), (13), and (17), while supplying a hydrogen

diluted trimethylgallium ($Ga(CH_3)_3$) as the P-type impurity from

(6), phosphine (PH_3), arsine (AsH_3), or trimethylantimony (Sb

$(CH_3)_3$) as the N-type impurity from (18), and hydrogen or helium

(He) as the carrier gas from (8), (12), (16), and (20). Further-

more, an additive material for widening the energy band, for

instance, methane (CH_3), is supplied from (7), and ammonia (NH_3) or

hydrazine (N_2H_4) is supplied from (19). To add impurity at a trace

quantity, hydrogen diluted $Ga(CH_3)_3$ is supplied from (10) and (14)

at a pressure of 100 kg/cm to provide a gallium compound diluted

to a concentration of from 10 to 100 ppm, and similarly, phos-

phine, arsine, or trimethylantimony diluted with hydrogen or

silane to a concentration of from 5 to 50 ppm is supplied from

(11) and (15).

The reactive gases above are supplied to the reaction

chambers (25), (26), (27), and (28) from the gas inlets to the

reaction chambers, which also function as electrodes for generat-

ing plasma (51), (52), (53), and (54). When the reactive gas is

discharged into the reaction chamber, an electromagnetic energy is

applied thereto, and the gases are plasma discharged, activated,

and decomposed to produce reaction products on the surface of the

objects. The reaction chamber is of a plasma-enhanced CVD type, in

which an electromagnetic energy ranging from D.C. to 20 MHz is

applied, more specifically, a D.C. electromagnetic energy, or a 500kHz or a 13.56MHz frequency electromagnetic energy is applied by the electrodes (2) and (3). By further heating the substrate (1) having the depositing surface with an infrared heating furnace (4) in a temperature range of from 100 to 500°C, representatively in a range of from 200 to 300°C, a greater number of substrates can be treated at once.

The substrate (1) is first inserted into a first pre-chamber (23), and the pre-chamber is evacuated to vacuum by using a rotary pump (30). The pressure inside the pre-chamber can be recovered to the atmospheric pressure by introducing nitrogen from (21). After the pre-chamber is evacuated to vacuum, a gate (55) is opened to a third pre-chamber which is heated to a temperature in a range of from 200 to 400°C by the infrared lamps provided in the vicinity thereof. After transferring the substrate to the third pre-chamber above, the gate (55) is closed again, and nitrogen is introduced into the first pre-chamber from (21) to recover the atmospheric pressure. Thus, another substrate is introduced inside the first pre-chamber. By repeating this process cycle, the sub-strate in the first pre-chamber is transferred to the second pre-chamber, and the substrate in the second pre-chamber is trans-ferred to the first pre-chamber. Furthermore, by removing air from the substrate in the first pre-chamber by evacuating it to vacuum, and then removing adsorbed oxygen and water therefrom in the second pre-chamber by vacuum heating in the second pre-chamber,

the oxygen con●tration in the semicond●or layer could be lowered than a conventionally known level in a range of from 1 to 3×10^{18} cm^{-3} or lower, i.e., to 1/3 thereof, and representatively, to a level in a range of from 1×10^{17} to 5×10^{15} cm^{-3}; i.e., to a level of 1/10 to 1/30 of the conventional oxygen concentration.

As a matter of course, the vacuum leak from the external in each of the reaction chambers is assured to maintain a value of 10^{-8} torr or lower.

After forming a P-type conductive Si_xC_{1-x} $(0 < x \leq 1)$ having an energy band width of from 1.6 to 2.2 eV and containing gallium or indium as an acceptor impurity at a concentration of from 1 to 20×10^{10} cm^{-3}, representatively, at a concentration of from 7 to 8×10^{10} cm^{-3}, at a thickness of 200 Å or less, representatively, at a thickness of from 30 to 150 Å, the first and the second reaction chambers are each evacuated to vacuum, and then, the substrate having the film deposition surface is transferred to the second reaction chamber (26). In this manner, the second semiconductor layer is formed free from the influence of the semiconductor layer attached to the wall of the first reaction chamber. At this time, the substrate placed inside the second reaction chamber is transferred to the third reaction chamber (27), while the substrate in the third reaction chamber (27) is transferred to the fourth reaction chamber (28), that in the fourth reaction chamber is transferred to the third pre-chamber

(29), and that ⬤ the third pre-chamber is ⬤ken to the outside
after completely shutting the gate (56).

In the second reaction chamber (26), an impurity-free I-
type second semiconductor layer (45) containing non-single-crys-
talline silicon as the principal component, whose vertical cross
section view is shown in Fig. 2 (A), is deposited to a thickness
in a range of from 100 to 2,000 Å, representatively, at a thick-
ness of from 200 to 500 Å after forming the P-type first semicon-
ductor layer. Because the I-type layer thus obtained includes a
50 to 100 Å thick impurity layer which is formed by the impurities
which is used in forming the second semiconductor layer, it must
be deposited for a thickness of 100 Å or more, so that the P-type
impurities and the N or N^- type impurities may not be directly
mixed at a concentration higher than a value in a range of from 1
to 5×10^{16} cm^{-3}.

The I-type semiconductor layer is particularly important
for forming a depletion layer, and enhancing drift moving the
carriers to the electrode.

Then, in the third reaction chamber (27), an N^- condu-
ctive third semiconductor layer (46) having a donor concentration
in a range of from 1×10^{17} to 3×10^{19} cm^{-3} as shown in Fig. 2 (A)
is formed at a thickness of from 0.1 to 0.6 μ. Then, in the fourth
reaction chamber (28), an N-type conductive fourth semiconductor
layer (47) in which phosphorus or arsenic is doped at an impurity
concentration of from 1 to 20×10^{20} cm^{-3} is formed at a thickness

of from 100 to ●00 Å. To provide BSF (dep●●ion layer electric field in the reversed direction) to the minority carriers, this semiconductor layer is constructed with Si_3N_{4-x} (0 < x < 4, representatively, x is in a range of from 3 to 3.8) to yield an Eg falling in a range of from 1.8 to 2.5 eV. The Eg of the I-type layer (45) and the N- type layer (46) are controlled to be in a range of from 1.5 to 1.8 eV by using the aforementioned non-monocrystalline silicon.

After stacking the four semiconductor layers above, an organic resin mold (49) such as an epoxy resin or polyimide is applied as an overcoating to a thickness of from 100 to 500 Å to provide an electrode (48) and for improving moisture resistance.

In Fig. 2 (A), a light-transmitting substrate (40), for instance, a glass or polyimide substrate, is used, and Ni is provided at a depth of 20 μ. Otherwise, a bulk Ni containing B and P, and optionally having thereon Al or Cu is provided as a buried electrode (41). A transparent electrically conductive film (43) is formed thereon, The transparent electrically conductive film is a two-layered film obtained by laminating an ITO (indium oxide containing from 3 to 10% tin oxide) layer and a tin oxide layer (containing from 2 to 10% of antimony oxide).

The transparent electrically conductive film is provided depending on the contacting semiconductor. In case that a P-type semiconductor is brought into contact with the film as in the case of the example above, a transparent electrically conductive film

- 12 -

of a pentavalent metal, such as antimony oxide (Sb$_2$O$_3$ or Sb$_2$O$_5$), is

formed at a thickness of from 50 to 200 Å in contact with the

semiconductor layer, and ITO is provided as the base layer thereof

to improve the electric conductivity of the conductive film. This

is found greatly contributive to the improvement of the conversion

efficiency, and particularly, in the increase of current. Further-

more, in case that ITO is brought into contact with the conductive

film, the current density is found to be greatly increased from a

range of 5 to 10 mA/cm^2 to a range of 13 to 20 mA/cm^2. This is

attributed to the fact that antimony function as the recombination

centers for the holes in the P-type semiconductor, and that the

electrical series resistance at the interface is greatly lowered.

In Fig. 2 (B) is given the thus obtained energy band

width corresponding to Fig. 2 (A), with the corresponding numbers

attached thereto.

The figure clearly reads that the active semiconductor

layers (41) to (46) efficiently supply the minority carriers,

i.e., holes in this case, by utilizing the high potential differ-

ence between the P-type semiconductor layer (44) and the N-type

semiconductor layer (46). In particular, to provide sufficient

width to the depletion layer and a high electric field intensity

in the intrinsic semiconductor layer (45) located in the vicinity

of the incident light, an N-type semiconductor layer (46) is

provided, and the carriers generated in (46) by the irradiation of

light are obtained by drifting the minority carriers to the P-type

semiconductor la⬤ (44) with the assistance   BSF effect provid-
ed by the N-type layer (47). Considering the energy band, a photo-
electric conversion device comprising W (a P-type layer having an
Eg wider than that of silicon carbide) - N (silicon) - W (an N-
type layer having an Eg wider than that of silicon nitride) is
obtained. As a result, the efficiency of 5 to 7%/cm² obtained on a
conventional type of PIN semiconductor is found to increase to a
high conversion efficiency of 10 to 12% at AM1 by utilizing a PIN-
N structure. Furthermore, in a 10 x 10-cm² size large area sub-
strate, an open voltage of 0.9 to 0.95 V, a short circuit current
of 16 to 20 mA/cm², and a practical conversion efficiency of from
7 to 10% are obtained by the use of an auxiliary electrode (41).

The effect of auto-doping is studied by means of IMA
(ion micro analyzer) for a case using gallium as a P-type impurity
according to the present invention and for a case using boron. The
results are shown in Fig. 3.

Referring to Fig. 3 (A), an I-type semiconductor layer
(45) in which no impurity is added intentionally is formed on a P-
type semiconductor layer.

As is clearly seen from Fig. 3 (B), in case that a P-
type semiconductor layer is formed at thickness of 500 Å by using
silane mixed with diborane as a boron impurity and an I-type
semiconductor layer is formed thereon in the same reaction fur-
nace, curve (61) is obtained. That is, even in case that a dis-

- 14 -

tance of 2,000 r more is taken from the erface (65), boron was found still present at a concentration of about 1 x 10^{17} cm^{-3}.

In case that an independent reaction product method is used by using diborane in the place of trimethylgallium in the case illustrated in Fig. 1, curve (62) is obtained in Fig. 3 (B). The doped density is found to be lowered to about 10^{16} cm^{-3}, i.e., to about 1/10 of the case above. By using trimethyl-gallium according to the present invention, the auto-doping effect is observed to minimize as in curve (62) even in case that the P-type semiconductor layer and the I-type semiconductor layer are deposited in the same reaction chamber. Furthermore, by employing the independent reaction chamber method as illustrated in Fig. 1, curve (63) is obtained as a result. The curve corresponds to a case in which the impurity concentration is controlled to a range of from 7 to 8 x 10^{20} cm^{-3}. In case that the concentration is lowered to 1 x 10^{20} cm^{-3} or lower, or in case that Si_xC_{1-x} (0 < x < 1, representatively, x is in a range of from 0.2 to 0.5) is used in combination with silicon carbide at a concentration of 8 x 10^{20} cm^{-3}, the concentration to a depth of 500A was found to be lowered to 1 x 10^{15} cm^{-3} or lower, and particularly, to 1 x 10^{14} cm^{-3} or lower.

The fact that the concentration is controllable to a low value of 1 x 10^{14} cm^{-3} or lower signifies that the impurity control is possible with high precision in plasma-assisted CVD to a level well comparable to that of a process using monocrystalline semi-

conductor. Acco●ngly, the industrial valu f the invention is provided not only to a PIN type diode, but also to PINIP, NIPIN type bipolar transistors, CCDs, and insulated gate field effect semiconductor devices. Furthermore, by adding from 5 to 10 x 10^{10} cm^{-3} of boron to a P-type semiconductor layer, the optical energy band for the non-single-crystalline silicon semiconductor decreases to a range of from 1.65 to 1.4 eV, a level lower than the level of from 1.7 to 1.8 eV for an intrinsic semiconductor. However, an energy band in a range of from 1.7 to 1.8 eV is obtained for cases using indium or gallium, and hence, no drop in Eg due to the addition of impurities was observed.

In the apparatus illustrated in Fig. 1, a cylinder of trimethylgallium diluted with hydrogen was used. However, the constitution in Fig. 1 may be additionally controlled by cooling the cylinder and thereby controlling the quantity by means of evaporation utilizing the vapor pressure. A junction characteristic substantially free of auto-doping was obtained similarly in case of indium.

In Fig. 3, germanium silicide (Si_xGe_{1-x}, where $0 < x < 1$) or silicon carbide (Si_xC_{1-x}, where $0 < x < 1$) can be used as the P-type semiconductor layer in place of a non-single-crystalline silicon. Furthermore, as described in the foregoing, (Si_xC_{1-x}, where $0 < x < 1$) may be used for the P-type layer and the I-type layer may be of silicon or germanium silicide to provide a

hetero-junction   these cases again, characteristic curves (62) and (63) free of auto-doping were obtained.

Accordingly, in the present invention, the concentration in the I-type layer, and particularly in the active semiconductor layers in photoelectric conversion devices can be changed to provide IN-, N-, or P- layers. An N- type layer can be obtained by adding from 0.01 to 1 ppm of phosphine to silane in third reaction chamber described in Example 1. To obtain a P- type layer at a higher concentration than 1×10^{14} to 1×10^{15} cm^{-3} as shown by curve (63) in Fig. 3, gallium is added at the necessary quantity to silane.

Thus, a photoelectric conversion device provided with a PIN-N junction or a PN-N structure from the side of light incidence was obtained by using the reaction furnace illustrated in Fig. 1, However, by repeating this process, a laminate comprising serial connected junctions of PIN-NPIN-N or PIN-NPI-N from the side of light incidence can be obtained. Furthermore, by controlling the Eg of the front IN- active layer to a range of from 1.6 to 1.8 eV by using a non-monocrystalline silicon while controlling that of the backside to a range of from 1.0 to 1.6 eV by using Si_xGe_{1-x} (0 < x < 1), a further increased open voltage can be obtained. Concerning NIP-P, an NIP-PNIP-P junction and an NIP-PNIP junction can be obtained as well.

As described in the foregoing, the present invention comprises an IN- or an IP-junction, or a P-N- junction inclusive of

N-P--P-, P-N--N-, --N-, and IP--P-, as the ⬤ive semiconductor layer. Comparing with the conventional devices, the active semiconductor layer according to the present invention is not only lowered in impurity concentration than in the simple P- or N-type conductive layers but also is controlled in concentration of the current interfering elements such as oxygen, carbon, and nitrogen to such a value of 3×10^{17} cm^{-3} or less by IMA measurment. Moreover, the incorporation of trivalent gallium or indium, or pentavalent antimony into the I-type layer on the light irradiated side is minimized, while additionally rendering the layer P- or N-conductive to increase the lifetime of the minority carriers. Furthermore, the I-type, P--type, and the N-type layers are each deposited in separate chambers. Thus by integrating all the aforementioned aspects of the present invention, a large-area photoelectric conversion device having a conversion efficiency higher than 10% is implemented for the first time.

In the present invention, a P-type semiconductor layer containing doped gallium or indium is deposited on the substrate, However, an N-type semiconductor considerably decreased in autodoping can be similarly obtained by using trimethylantimony (melting point: -62°C, boiling point:
80.6°C; $(CH_3)_3Sb$) or triethylantimony (melting point: -98°C, boiling point: 159°C (730 mmHg); $(C_2H_5)_3Sb$). In such a case, Sb is added to the deposition surface at a concentration of from 1 to 20 $\times 10^{10}$ cm^{-3}, and an N-type and an I-type conductive layers are

formed sequenti⬤. In this manner, similar   the case of galli-
um, auto-doping to the I-type layer was found to be minimized.
Thus, an N-type antimony-doped semiconductor layer can be formed
on a metallic substrate or a light-transmitting substrate having
thereon a transparent electrically conductive film such as ITO,
and an I-, P-, or N-type semiconductor layer with auto-doping
lowered to a level of from 1×10^{14} to 1×10^{16} cm^{-3} can be formed
further thereon. Accordingly, even in an NIP-P structure, a conver-
sion efficiency of from 9 to 11% was achieved.

4. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 shows a scheme of an apparatus for fabricating a
semiconductor device.

Fig. 2 (A) shows a cross sectional view of the photo-
electric conversion device according to the present invention, and
Fig. 2 (B) shows the energy band corresponding to the structure
shown in Fig. 2 (A).

Fig. 3 shows the impurity concentration profile in a PI
junction obtained according to the present invention.
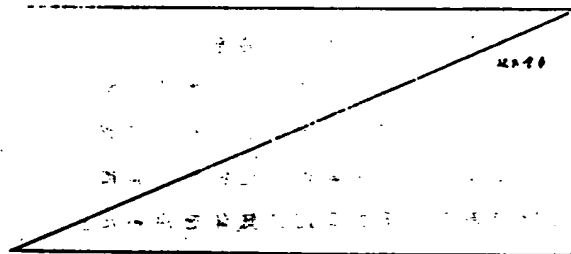
plasme　Sin Hart2

明　　細　　書

1. 発明の名称

半導体装置

2. 特許請求の範囲

1.　基板または基板上の導電層よりなる電極
と、該電極上にガリューまたはインジュ
ームの添加されたP型の珪素、ゲルマニュ
ームまたは炭化珪素を主成分とする第 1 の
非単結晶半導体層と、該半導体層に比べて
低不純物濃度の第 2 の非単結晶半導体層と
を積層して設けた半導体装置において、前
記第 1 および第 2 の半導体層が PI, PN, PP
接合を有して設けられたことを特徴とする
半導体装置。

2.　特許請求の範囲第 1 項において、光電変
換用半導体装置は光照射面側より PIN, PIP,
PIN または NIP, NIP, NIPP 接合を少な
くとも 1 つ有して設けられたことを特徴と
する半導体装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明は非単結晶半導体を用いた半導体装置
特に光照射により電子・ホール対を発生せしめ
る光起電力発生用光電変換装置において、基板
または基板上の導電層よりなる電極上に、ガリ
ュームまたはインジュームの添加されたP型の
珪素、ゲルマニュームまたは炭化珪素を主成分
とする第 1 の非単結晶半導体層を設け、該半導
体層上に形成する第 2 の非単結晶半導体層中に
P型の不純物がオートドーピングされることを
防ぐことを目的としている。

本発明はプラズマ気相法において、従来P型
半導体用不純物としてジボランのみが用いられ

(2)　　　　　　　　　　(3)

ていたが、このホウ素がこの半■■層上に形成
する第2の非単結晶半導体層中にドーピングが
されてしまい、この第2の半導体層は人為的に
制御され得ない1×10^{20}cm^{3}またはそれ以上の不純
物濃度のP型の半導体層が形成されてしまう。

本発明はかかる欠点を除去するため、かかる
P型半導体層中に添加するアクセプタ用不純物
としてガリュームまたはインジュームを用いた
ことを特徴としている。

従来非単結晶半導体特にアモルファスまたセ
ミアモルファス半導体により、PIN接合または
その変形構造を構成して光電変換装置をプラズ
マ気相法により作製せんとする時、基板上にP
型半導体層をシランにジボランを0.2～1%混合
して形成していた。

しかもこの接合さらにこの上面に不純物を添
加しないいわゆるI型半導体層を形成せんとす
る時、この半導体層中にはその前に形成したP
型半導体層よりまた反応炉の内壁よりホウ素が

(3)

しみだして、I型■■体層中に1×10^{19}cm^{3}または
それ以上オートドーピングされてしまい、いわ
ゆるI型またはN型を得ることができない。加
えてオートドーピングされたP層に関しても、
そのドーピングの濃度、さらにドーピングされ
た不純物のアクセプタするかといわゆるイオン
化率も1%以下であり、残りは単に再結合中心
を形成してしまい、その制御性はきわめて低い
ものであった。

本発明はかかる欠点を除去し、P型半導体層
はオートドーピングがないガリュームまたはイ
ンジュームをアクセプタ用の不純物として用い
特に炭化珪素 ($SixC_{1-x}$ ($0<x<1$))、珪素、ゲルマ
ニューム ($GexSi_{1-x}$ ($0<x≦1$)) を主成分とし、その
中に水素またはハロゲン元素が再結合中心中和
剤として添加されている半導体に対し適用した
ものである。

このため反応性気体として珪化物気体例えば
シラン、ジクロールシラン、フッ化珪素、ゲル

(4)

マニューム化物気体としてゲルマン、また炭化
物気体としてメタン、アセチレン等を用い、特
にシラン、ゲルマンおよびメタンよりなる水素
化物を用いることが代表的であるが、そこにガ
リュームまたはインジュームの炭化物気体特に
アルキル化物である以下の反応性気体を用いた。
すなわち

品　名	化学式	融点	沸点
トリメチルガリューム	(CH$_3$)$_3$Ga	-15.8℃	55.8℃
トリエチルガリューム	(C$_2$H$_5$)$_3$Ga	-82.3℃	143 ℃
トリメチルインジューム	(CH$_3$)$_3$In	-89.5℃	136 ℃
トリエチルインジューム	(C$_2$H$_5$)$_3$In	-32 ℃	184 ℃

である。特にトリエチルガリュームまたはイン
ジューム化合物はドライアイスで冷却し、出口
側を0.05～1torrとして、その低温での蒸気圧
を利用してシラン系の反応性気体に対し0.01～
2%添加し得るようにした。

またトリエチルガリュームは水素希釈のボン
べを用い、20Kg/cm^{2}では約500PPM、100Kg/cm^2

(5)

では50PPMとなる高圧下での気化する分圧を利
用して、シラン等の半導体用反応性気体に同様
に2%以下0.1PPM～2%の面への不純物
制御を行なった。

さらにその上面に珪素またはゲルマニューム
等を同様のプラズマ気相法例えば本発明人の出
願になる特許願「半導体装置」(特願昭55-
152883 855.12.10出願) およびその分割出
願「半導体装置作製方法」(特開昭56-55607
856.4.15出願) に示されているプラズマ気相
法により実施した。

さらに本発明における光電変換装置において
P型半導体層特に入射光側半導体層を活性半導
体層に比べて広いエネルギバンド巾とし、その
半導体層での照射光の吸収損失の増加を防いで
いる。

このエネルギバンド構造をヘテロ接を有す
る連続接合とし、P型の半導体層に対し電界差
を設けたものとして、本発明人の出願になる

(6)

半導体装置（米国特許 4,2●●556 1980.12.6
発行　米国特許　4,254,429 1981.3.3発行）
が知られている。本発明はかかる本発明人の発
明になる出願をさらに発展させたものである。

本発明はかかる半導体層に再結合中心中和用
の水素、フッ素または塩素の如きハロゲン元素
を0.1〜20モル％の濃度に含有せしめて、不対
結合手中和効果を有せしめるとともに、5〜
2000Å代表的には5〜100Åの大きさの結晶性
（ショートレンジオーダの結晶性）を有するセ
ミアモルファス（半非晶質）半導体（以下SAS
という）と、かかるショートレンジオーダの結
晶性を有さないアモルファス（非晶質）半導体
（以下ASという）とが層状に積層構造を有して
設けられたものである。かくすることにより、
ガリュームまたはインジュームが添加されたP
層を有するPI, PN, PP接合において、I, N, P
型の半導体層をオートドーピングなく、すなわ
ちガリュームのI層での不純物濃度は$1 \times 10^{17} cm^{-3}$
以下特に$3 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{14} cm^{-3}$にまで下げることができ

(7)

以下図面に従って説明する。
第1図は本発明を実施するのに必要なプラズ
マCVD装置の概要を示す。
すなわち基板(1)は絶縁性ホルダ例えば石英ホ
ルダ（ボート）(2)が保持された第1〜第4の反
応炉(23)〜(26)中に、上方向から下方向への反応性
ガスの流れに平行であり、かつ高周波エネルギ
(4)に対する電極(2)(3)の放電に対し、平行方向に
設置させている。
反応性気体は珪化物気体（Si_xH_{2x}, $x \geq 1$）を(5),
(9),(13),(17)より、またP型不純物である水素希釈の
トリメチルガリューム（$Ga(CH_3)_3$）を(6)より、N
型不純物であるフォスヒン（PH_3）,アルシン（AsH_3）
またはトリメチルアンチモン（$Sb(CH_3)_3$）を(8)より
キャリアガスである水素またはヘリューム（He）
を(10),(14),(18),(22)より供給した。また広いエネルギバ
ンド巾とするための添加材例えばメタン（CH_4）
を(7)、アンモニア（NH_3）またはヒドラジン（N_2H_4）
を(19)より供給する。微量不純物添加用として

きた。特にこの●層およびその上に形成される
半導体層に、それぞれが独立した反応室により形
成され、反応炉壁内の不純物の濃度をさけたた
め、I層中のバックグラウンドレベルのドー
ピングは$5 \times 10^{13} \sim 5 \times 10^{14} cm^{-3}$と従来より知られたシボ
ランを用いた場合の$5 \times 10^{15} \sim 3 \times 10^{16} cm^{-3}$に比べて約
1/100以下にすることができた。

特にトリメチルガリュームを用いる場合、そ
の次の工程にてI型半導体層を例えば作ろうと
する時、発生する水素化物がその下地のP型層
のガリュームをボロンの場合の如く吸い出すこ
とがなくプラズマ気相ディポジットされる場
合の30〜500Åの接界層のみの混合にとどめる
ことができ、このP層の表面部より0.1μまた
はそれ以上のI層の厚さにおいては$3 \times 10^{14} \sim$
$1 \times 10^{14} cm^{-3}$以下の不純物濃度にすることができた。

(8)

$100 Kg/cm^2$圧の水素希釈の$Ga(CH_3)_3$により10〜
100PPMに希釈されたガリューム化物を(10)(14)よ
り、また同様に水素またはシランで希釈された
5〜50PPMのフォスヒンまたはアルシン、トリ
メチルアンチモンを(18),(22)より供給する。
これらを反応性気体の反応室への噴出し口で
あって、かつプラズマ発生用の電極(51),(52),(53)
,(54)より反応室(23),(24),(25),(26)に供給している。この
反応性気体が反応室に放出されると、電磁エネ
ルギが加えられ、それらの気体をプラズマ放電
せしめ、活性化、分解して反応生成物が被形成
面上に蒸着される。この反応室では直流〜20
MHz例えば直流、500KHz、13.56MHzの周波
数の電磁エネルギを電極(2)(3)より加えたプラズ
マCVD方式である。さらに被形成面を有する基
板(1)に赤外線加熱炉(4)により100〜500℃代表
的には200〜300℃に加熱し、多量の基板処理
ができるようになった。
基板(1)は最初第1の予備室(27)に挿入され、ロ

ータリーポンプ(30)にて真空●された。この予備室を大気圧にするには(イ)より窒素を導入した。この予備室が真空引された後、その隣りに設けられた200〜400℃に赤外線ランプにて加熱された第3の予備室にゲイト(55)を開けて移ーーー移した後再びゲイト(55)を閉め、第1の予備室は(イ)より窒素を導入し大気圧とした後、別の基板が導入される。かくの如きくりかえしにより、第1の予備室の基板は第2の予備室に、第2の予備室の基板は第1の反応室(イ)に、漸次移相して導入される。さらにこの第1の予備室で真空引をして大気を除去した後、第2の予備室で吸着酸素、水を真空加熱により除去することは、半導体層中の酸素の濃度を従来より知られた1〜3×10²⁰cm⁻³よりもさらに1/3以下代表的には1/10〜1/30の1×10¹⁹〜5×10¹⁸cm⁻³にまで下げることができた。

もちろん各反応室においても、外部よりの真空リークは10⁻⁸torr以下を保障できるように努めている。

ない非単結晶珪素を主成分とするI型の第2の半導体層(45)が100〜2000Åの厚さ代表的には200〜500Åの厚さに形成される。このI層は第2の半導体層を形成する際、第1の半導体層を生成する不純物が50〜100Åの深さに混入するため、100Å以上形成させ、P型用の不純物とこの後に形成させるNまたはI型用の不純物とが1〜5×10¹⁸cm⁻³以上の濃度で直接に混合しないように努めた。

このI型半導体層は空乏層を形成させ、ここでのキャリアの電極へのドリフトによる移動を助長させるためにきわめて重要である。

さらにこの後第3の反応室(ロ)にて、第2図(A)におけるN型の1×10¹⁷〜3×10¹⁸cm⁻³のドナー濃度を有する第3の半導体層(46)を0.1〜0.6μの厚さに形成させた。さらに第4の反応室(ハ)にて1〜20×10¹⁹cm⁻³の不純物濃度にしたリンまたはヒ素,アンチモンがドープされたN型の第4の半導体層(47)を100〜500Åの厚さに形成させた。この

以上の如くに　第1の反応室において、被形成面上に1.6〜2.2eVのエネルギーバンド巾を有するガリューームまたはインジュームが1〜20×10¹⁶cm⁻³代表的には7〜8×10¹⁶cm⁻³の濃度にアクセプタ不純物として有するP型の導電型のSiₓC₁₋ₓ(0<x≦1)を200Å以下代表的には30〜150Åの厚さに形成した後、第1および第2の反応室を真空引をして、この被形成面を有する基板を第2の反応室(ロ)に移相し、第1の反応室の壁面に付着した半導体層のホウ素を第2の半導体層のN又の結合に影響をないようにした。この時第2の反応室に設置された基板は第3の反応室(ハ)に、第3の反応室(ハ)の基板は第4の反応室(ニ)に、第4の反応室の基板は第3の予備室(ニ)に移相し、第3の予備室の基板はゲイト(56)を完全閉にした後、他のゲイト(57)より外部に出される。

第2の反応室(ロ)においては、第2図(A)にそのたて断面図が示されているが、P型の第1の半導体層(44)が形成した上に不純物の添加を行なわ

半導体層をもBSF(逆方向の空乏層限界)を少数キャリアに与えるため、このEgを1.8〜2.5eVとしたSiₓN₁₋ₓ(0<x<4　代表的にはx 3〜3.8)とした。またI層(45)、N層(46)は前記した非単結晶シリコンを用い1.5〜1.8eVとした。

以上の如き4つの半導体層を積層した後、電極(48)および耐湿性向上のため、エポキシ、ポリイミド等の有機樹脂モールド(49)を100〜500μの厚さにオーバーコートをした。

第2図(A)において、基板は透光性基板(40)例えばガラス、ポリイミド樹脂を用い、そこに3〜20μの深さのN1、N1中にB、Pが添加された仕事的またはそのベルクにAl、Cuが設けられ、うめこみ補助電極(41)を設けた。さらにこの上面に透明導電膜(42)を形成している。この透明導電膜はITO(酸化インジューム+5〜10%酸化スズ)と酸化スズ、(2〜10%の酸化アンチモンを含む)を積層して2層膜とした。

この透明導電膜はこれに接する半導体がこの

実施例の如くP型半導体にあるいはV価の透明
導電膜である酸化アンチモン（Sb₂O₃またはSb₂O₅）
を50〜200Åの厚さにそれに接する如くにして
形成し、ITOはこの導電膜の導電性を向上させ
る如くにその下地に設けることが光電変換装置
の変換効率の向上特に電流の増大に大きく寄与
していた。そしてITOをP型半導体に接せしめ
る時、5〜10mA/cm²の電流密度であったものが
15〜20mA/cm²ときわめて大きくできた。これは
アンチモンがP型半導体のホールの再結合中心
となり、この界面での電気的な直列抵抗を下げ
ることができた。

以上の如くにして得られた第2図(A)に対応し
エネルギバンド巾を第2図(B)にその番号を対
して設けている。
この図面より明らかな如く、活性半導体層
(41)〜(46)はこの場合の少数キャリアであるホー
ルをP型半導体層(44)とN型半導体層(46)間の高
い電位差により効率よく供給せしめている。特

ドーピングの効果をIMA（イオンマイクロアナ
ライザ）にて調べた結果を第3図に示す。

第3図(A)においてはP型半導体層(44)上に不純
物を意図的に添加しないI型半導体層(45)を形成
させた場合である。

第3図(B)において明らかな如く、シランにジ
ボランを混合したホウ素不純物によりP型半導
体層を500Åの厚さに形成し、その上側にI型
半導体層を同一反応炉にて形成させた場合、曲
線(61)が得られる。すなわち界面(65)より2000
Å以上もつても、1×10後のホウ素の濃度が
観察された。

これを同様にジボランを第1図の場合におい
てトリメチルガリューム0かわりに用いた以上
反応生成とすると曲線(62)となり、そのドーピン
グは〜10cm⁻³と約1/10にまで下げることができ
た。これを本発明の如くトリメチルガリューム
を用いた場合、P型半導体層とI型半導体層と
を同じ反応室にて形成した場合においても曲線
(63)に示す如きそのオートドーピング効果はき

に照射光近くにある真性半導体層(45)での空乏層
のひろがりおよび高い電界強度を有せしめるた
め、N型半導体層(46)を設け、さらにこの(46)で
光照射により発生したキャリアはBSF効果の助
けをN型層(47)により有せしめて少数キャリアを
P型半導体層(44)にドリフトさせたものである。
エネルギバンド的には、W（炭化珪素より広い
EgのP型層）−N（珪素）−W（炭化珪素によ
る広いEgのN型層）とした光電変換装置を作つ
た。その結果、従来より知られた単なるPIN半
導体においては5〜7%/cm²までの効率しか得ら
れなかつたものが、PINN型構造とすることに
より、10〜12%の高い変換効率をAM1にて得
ることができた。さらに100cm²の大面積基板に
おいても、(41)の補助電極の助けを含めて開放
電圧0.9〜0.95V、短絡電流16〜20mA/cm²、7
〜10%の実用変換効率を得ることができた。

さらに本発明のガリュームをP型不純物とし
て用いた場合と、ホウ素を用いた場合のオート

わめて小さく、加えて第1図に示す如く独立反
応室方式においては、曲線(63)を得ることができ
た。これはP型半導体層の不純物濃度を7〜
8×10¹⁹cm⁻³とした場合であるが、1×10¹⁹cm⁻³または
それ以下とすると、また8×10¹⁹cm⁻³の濃度でも
SixO₁₋ₓ（0<x<1 x=0.2〜0.6）と炭化珪素とす
ると、単に500Åまでの深さでも1×10¹⁸cm⁻³以下
特に1×10¹⁷cm⁻³以下にまでもすることができた。

この1×10¹⁷cm⁻³以下の濃度であることは、プラ
ズマ気相法における不純物制御が非結晶半導体
と同程度に精度よく行ない得ることを示し、
その工業的価値は単にPIN型ダイオードではな
く、PINIP、NIPIN型バイポーラトランジスタ
CCD、絶縁ゲイト型電界効果半導体装置への適
用も可能である。さらにP型半導体層はホウ素
を6〜10×10¹⁹cm⁻³添加すると、非単結晶シリコン
半導体において光学的エネルギバンドは真性
の1.7〜1.8Vより1.65〜1.4Vにまで下つて
しまう。しかしガリュームまたはインジューム

においては、1.7〜1.8eVであ●不純物添加によるEgの低下はみられなかった。

第1図の装置においては、トリメチルガリュームを水素で希釈したボンベを用いた。しかし前記した如く、シリンダーを冷してその蒸気圧を用いての気化による制御を第1図の場合に加えてもよい。またインジュームにおいても同様のオートドーピングが実質的にない接合特性を得ることができた。

第3図において、P型半導体層を非単結晶珪素でなく、珪化ゲルマニューム（Si x Ge 1-x 0<x<1）、炭化珪素（Si x C 1-x 0<x<1）としてもよい。また前記した如く、P型層をSi x C 1-x（0<x<1）とし、I層を珪素または珪化ゲルマニュームとしたヘテロ接合としても同様のオートドーピングのない特性(62),(65)を得ることができた。

このためさらに本発明においてはこのI層を特に光電変換装置においての活性半導体層を

IN、N、Pとその濃度●●制御することができる。そのためNとするには第1図の実施例において第3の反応室にてフォスヒン0.01〜1PPMシランに対し加えればよい。またPに対しては、第3図の曲線(65)の1×10〜1×10 cm より高濃度にする場合において、同様にガリュームをその必要量シランに加えればよい。

かくして第1図の反応炉により、光照射面側よりPIN接合またはPN構造を有する光電変換装置を設けた。しかしこれをさらにくりかえし、光照射面側よりPINNPINまたはPINNPINE接合と積層した直列接続し、前側のIN活性層を非単結晶のSiにより1.6〜1.8eVとし、後側をSi x Ge 1-x（0<x<1）により1.0〜1.6eVとして開放電圧の増大に務めてもよい。またNIPPに関し、NIPPNIPP接合、NIPPNIP接合とした場合も同様である。

以上の説明より明らかな如く、本発明においては活性半導体層をIN、IPまたはNPP、PNN、

INN、IPP等を含むPN接合とし、従来より単にPまたはNの半導体層よりも低不純物濃度としたというのではなく、その中における電流防害要素である酸素、炭素、窒素をIMAにて測定した場合5×10 cm 以下とし、さらに光照射面側でのI層中でのガリュームまたはインジュームによるN値、アンチモンのV値の不純物の混合をさけ、加えてPまたはNとすることにより、少数キャリアのライフタイムを長くさせたこと、さらにこのI、PまたはNをそれぞれ独立反応室で形成する等のすべてを一体化することにより、初めて10%をこえる高い変換効率を有す大面積型光電変換装置を作ることができた。

本発明は蓋板上に形成する半導体層はガリュームまたはインジュームの添加されたP型半導体層とした。しかし同様にオートドーピングをきわめて少なくしたN型半導体層を形成するためには、トリメチルアンチモン（融点 -62℃、沸点80.6℃ (Om）,Sb）またはトリエチルアンチ

モン（融点 -98℃ 沸点159℃ (7) 0mmHg) (OH),Sb)を用いればよい。かかる場合は被形成面上に1〜20×10 cm のSbを添加させ、N型層を形成しさらにI型層を形成し、そのI型層へのオートドーピングはガリュームの場合と全く同様の若しくリンに比べて少なくすることが可能であった。かくすることにより、金属蓋板または透光性蓋板上にITO等の透明導電膜が形成された蓋板上にN型アンチモンドープ半導体層を、さらにその上面にI、PまたはN型のオートドーピングを1×10〜1×10 cm にまで下げた半導体層を作ることができた。このためNIPP構造でも、9〜11%の変換効率を得ることができた。
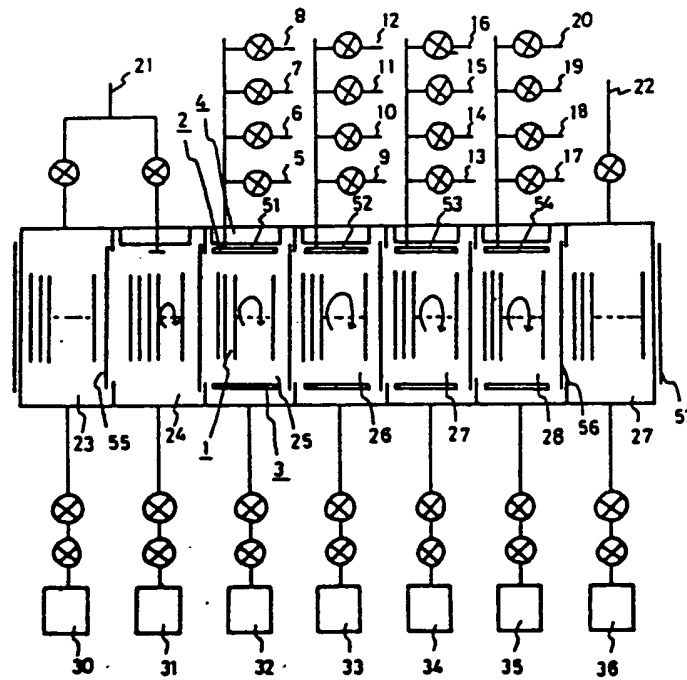
4.図面の簡単な説明

第1図は本発明に用いられた半導体装置製造装置の概要を示す。
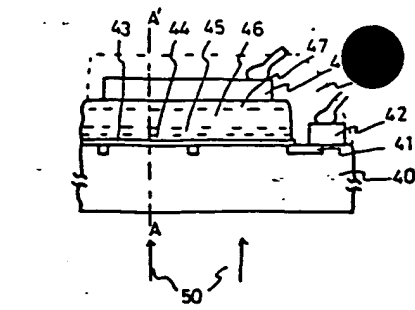
第2図(A)は本発明の光電変換装置のたて断面図を示し、また は(A)に対応したエネルギバンド図を示している。
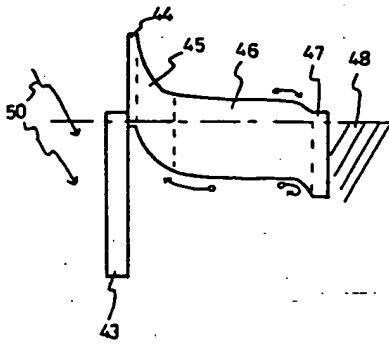
第3図は本発明を用いたPI接合における不純
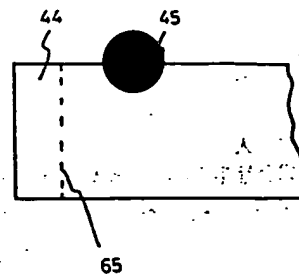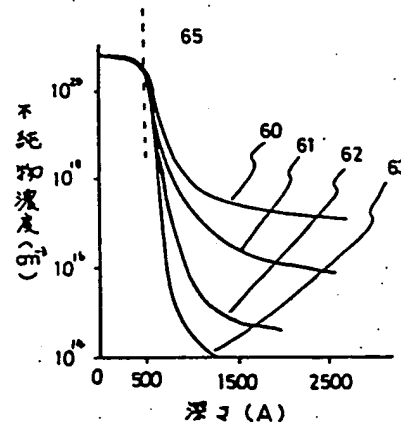物濃度の プ ロ ファイルを示す

特許出願人
株式会社半導作エネルギー研究所
代表者　山　崎　舜　平

第 1 図

（A）

（B）

第 2 図

（A）

（B）

不純物濃度（㎝⁻³）

10^{20}

10^{18}

10^{16}

10^{14}

0   500   1500   2500

深さ（A）

第 3 図

第 1 図